

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199767

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 69/00

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

3/40

3/40

5/521

5/521

// (C 0 8 L 69/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-3786

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月12日

東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号

(72) 発明者 片岡 芳夫

東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝
人化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 難燃性を有する帯電防止性樹脂組成物及び成形品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 良好な持続性帯電防止性を有し、かつハロゲン系難燃剤を含むことなく良好な難燃性を有し、更に耐熱性、耐衝撃性及び外観にも優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形品の提供。

【解決手段】 以下の成分からなる樹脂組成物。

(イ) 芳香族ポリカーボネート樹脂 50～80%

(ロ) ポリエーテルエステルアミド 4.5～15%

(ハ) リン酸エステル 3～12%

(ニ) 平均粒径が 0.5～10 μ m であるタルク、マイカ、ガラスフレーク、及び平均直径が 0.5～10 μ m であるワラストナイトから選択される 1 種以上の無機充填剤 1～25%

(ホ) ゴム質重合体 0.5～8%

(ヘ) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン 0.05～1.5%

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下のA～F成分からなる樹脂組成物であって、

(イ) 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A成分)

(ロ) ポリエーテルエステルアミド (B成分)

(ハ) リン酸エステル (C成分)

(ニ) 平均粒径が0.5～10 μ mであるタルク、マイカ、ガラスフレーク、及び平均直径が0.5～10 μ mであるワラストナイトから選択される1種以上の無機充填剤 (D成分)

(ホ) ゴム質重合体 (E成分)

(ヘ) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (F成分)

上記A～F成分からなる樹脂組成物100重量%において、各成分の割合をA成分：a重量%、B成分：b重量%、C成分：c重量%、D成分：d重量%、E成分：e重量%、F成分：f重量%とした時、かかるa～fが下記(1)～(8)式を満足することを特徴とする難燃性を有する帯電防止性樹脂組成物。

(1) 式 $50 \leq a \leq 80$

(2) 式 $4.5 \leq b \leq 15$

(3) 式 $3 \leq c \leq 12$

(4) 式 $1 \leq d \leq 25$

(5) 式 $0.5 \leq e \leq 8$

(6) 式 $0.05 \leq f \leq 1.5$

(7) 式 $c^2 - 26c + 8(14 + b - d) \leq 0$

(8) 式 $b \geq (3 \sqrt{37})a$

【請求項2】 E成分のゴム質重合体が、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト重合体である請求項1に記載の難燃性を有する帯電防止性樹脂組成物。

【請求項3】 B成分のポリエーテルエステルアミドが、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500～5,000のポリアミド(B-1成分)と数平均分子量1,600～3,000のビスフェノール類のエチレンオキシド付加物(B-2成分)から誘導され、相対粘度が1.1～4.0(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)である請求項1又は2に記載の難燃性を有する帯電防止性樹脂組成物。

【請求項4】 D成分が、平均粒径0.5～10 μ mであるタルクである請求項1～3のいずれか一項に記載の難燃性を有する帯電防止性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の難燃性を有する帯電防止性樹脂組成物から形成された成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関し、更に詳しくは良好な持続性帯電防止性を有し、かつハロゲン系難燃剤を含むことなくUL規格94V試験においてV-0を満足する良好な難燃性を有し、更に外観、耐熱性及び耐衝撃性にも優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物及びそれからなる成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリカーボネート樹脂は、機械的強度、電気特性等に優れ、電気・電子機器分野、自動車分野等において幅広く使用されている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂は、高い電気絶縁性を有するため、成形品表面にゴミやホコリが付着して外観を損ねるだけでなく、電機部品においては破損したり、誤操作する等機能上重大な損害を引き起こすことがある。そのため帯電防止性の付与とその性能の持続的な保持が要請されている。更に、上記分野においては、安全性の要求を満たすために、難燃性を高めた樹脂組成物が強く求められており、特に近年はUL規格94V試験においてV-0を達成する樹脂組成物が求められている。

【0003】 従来から、帯電防止性を向上させる方法として、樹脂自身を導電化する方法や、樹脂に界面活性剤等を添加する方法が行われているが、前者の場合は耐衝撃性及び加工性に劣り、後者の場合は一度の水洗により効果が著しく低下する等持続性に劣るという欠点があった。

【0004】 ポリカーボネート樹脂又はポリカーボネート樹脂とABS樹脂等とのアロイに持続的な帯電防止性を付与させる方法としては、特公平7-45612号公報にはポリエーテルエステルアミドを含有した樹脂組成物、及び特開平7-233364号公報には特殊なポリエーテルエステルアミドを含有した樹脂組成物が開示されている。しかしながら、帯電防止剤は極めて燃焼し易いため、帯電防止剤を含有しつつ、高い難燃性を得ることが困難であった。更には成形品の外観がパール調になるものであり、より高い外観が求められるようになっている。

【0005】 一方樹脂組成物に難燃性を付与する方法としては従来からハロゲン系難燃剤を使用する方法が安定して高い難燃性を付与できることから広く使用されている。しかし近年ハロゲン系難燃剤については、かかる難燃剤を含有する製品の最終処分時の環境への影響等の観点から、最終処分の技術確立までその使用を制限していく動きがあり、そのためハロゲン系難燃剤を含まない樹脂組成物の要求がある。同様の理由からかかる難燃剤を製品が含有すると、将来使用の制限が強まっていた場合にリサイクル使用ができなくなるおそれがあり、かかるリサイクル性の観点からもハロゲン系難燃剤を含まない樹脂組成物の要求が強まっているのが実情である。

【0006】 持続性帯電防止性を有しかつ難燃性に優れ

る樹脂組成物については、特開平7-126513号公報には、ポリカーボネート樹脂にポリアミド・ポリエーテルブロック共重合体、リン酸エステル及び/又はハロゲン化ポリマー、及びホスファイト系化合物及び/又はフェノール系化合物、更にはポリテトラフルオロエチレンを混合した樹脂組成物が開示されている。しかしながらかかる公報に記載の発明ではリン酸エステルのみを使用し、かつ十分な帯電防止性、耐熱性、外観及び耐衝撃性を満足した上でUL規格94V試験においてV-0を達成することはできなかった。

【0007】一方芳香族ポリカーボネート樹脂組成物においては、ハロゲン系難燃剤を使用せずV-0を達成する組成物が従来から開示されている。特開平7-126510号公報には、芳香族ポリカーボネート樹脂、熱可塑性グラフト共重合体、リン酸エステル、ポリテトラフルオロエチレン、鱗片状無機充填剤及び特定の複合ゴムからなる組成物が開示され、流動性、耐熱性、耐衝撃性にすぐれかつUL規格94V試験においてV-0を達成することが示されている。しかしながらかかる樹脂組成物は帯電防止性を有するものではない。

【0008】そこで帯電防止性に加え、ハロゲン系難燃剤を含むことなくUL規格94V試験においてV-0を満足する良好な難燃性を有し、更に外観、耐熱性及び耐衝撃性にも優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が要求されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、帯電防止性を維持しつつ、ハロゲン系難燃剤を含むことなくUL規格94V試験においてV-0を満足する良好な難燃性を有し、更に外観、耐熱性及び耐衝撃性にも優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂に、ポリエーテルエステルアミド、リン酸エステル、特定の無機充填剤、ゴム成分及び特定のドリップ防止剤を一定の組成割合で組み合わせると、良好な帯電防止性、UL規格94V試験においてV-0を満足する良好な難燃性、更に外観、耐熱性及び耐衝撃性の優れた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は以下のA～F成分からなる樹脂組成物であって、

(イ) 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A成分)

(ロ) ポリエーテルエステルアミド (B成分)

(ハ) リン酸エステル (C成分)

(ニ) 平均粒径が0.5～10 μ mであるタルク、マイカ、ガラスフレーク、及び平均直径が0.5～10 μ mであるワラストナイトから選択される1種以上の無機充

填剤 (D成分)

(ホ) ゴム質重合体 (E成分)

(ヘ) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (F成分)

【0012】上記A～F成分からなる樹脂組成物100重量%において、各成分の割合をA成分：a重量%、B成分：b重量%、C成分：c重量%、D成分：d重量%、E成分：e重量%、F成分：f重量%とした時、かかるa～fが下記(1)～(8)式を満足することを特徴とする難燃性を有する帯電防止性樹脂組成物である。

$$(1) \text{式} \quad 50 \leq a \leq 80$$

$$(2) \text{式} \quad 4.5 \leq b \leq 15$$

$$(3) \text{式} \quad 3 \leq c \leq 12$$

$$(4) \text{式} \quad 1 \leq d \leq 25$$

$$(5) \text{式} \quad 0.5 \leq e \leq 8$$

$$(6) \text{式} \quad 0.05 \leq f \leq 1.5$$

$$(7) \text{式} \quad c^2 - 26c + 8(14 + b - d) \leq 0$$

$$(8) \text{式} \quad b \geq (3 \sqrt{37})a$$

【0013】本発明のA成分として使用する芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体を反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂である。ここで用いる二価フェノールとしては例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAという)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。好ましい二価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系であり、ビスフェノールAが特に好ましい。カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステル、ハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。ポリカーボネート樹脂を製造するに当り、上記二価フェノールを単独で用いても又は二種以上を併用してもよく、又ポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、二種以上のポリカーボネート樹脂の混合物であってもよい。

【0014】ポリカーボネート樹脂の分子量は特に制限する必要はないが、あまりに低いと強度が十分でなく、あまりに高いと熔融粘度が高くなり成形し難くなるので、粘度平均分子量で表して通常10,000～50,000、好ましくは、15,000～40,000である。ここでいう粘度平均分子量(M)は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度(η_{sp})を次式に挿入して求めたものである。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \text{M}^{0.85}$

(但し $[\eta]$ は極限粘度、Cはポリマー濃度で0.7)

【0015】次にポリカーボネート樹脂を製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを用いる溶液法では、通常酸結合剤及び有機溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、及びピリジン等のアミン化合物が挙げられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。又反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0~40℃、反応時間は数分~5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。尚結果として得られた分子鎖末端の全てが末端停止剤に由来の構造を有する必要はない。

【0016】カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応(溶融法)では、不活性ガスの存在下に所定割合の二価フェノールを炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌し、生成するアルコール又はフェノール類を留出させる方法により行う。反応温度は生成するアルコール又はフェノール類の沸点等により異なるが、通常120~300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコール又はフェノール類を留出させながら反応を完結させる。かかる反応の初期段階で二価フェノール等と同時に又は反応の途中段階で末端停止剤を添加させる。又反応を促進するために現在公知のエステル交換反応に用いられる触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いられる炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0017】本発明においてB成分として使用するポリエーテルエステルアミドは、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500~5,000のポリアミド

(B-1成分)と、数平均分子量300~4,000のポリエチレングリコール及び/又は数平均分子量300~4,000のビスフェノール類のエチレンオキシド付加物(B-2成分)から誘導され、0.5重量%m-クレゾール溶液における、25℃での相対粘度が1.1~4.0を満足するものである。かかるポリエーテルエステルアミドを使用することにより、本発明の樹脂組成物は良好な帯電防止性、難燃性及び耐熱性を有することになる。

【0018】かかるB-1成分として使用する両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量500~5,000のポリアミドとは、(1)ラクタム開環重合体、

(2)アミノカルボン酸の重縮合体、もしくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体であり、(1)のラクタムとしては、カプロラクタム、エナンチラクタム、カプリルラクタム及びラウロラクタム等が挙げられる。

(2)のアミノカルボン酸としては、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナンチ酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノラウロン酸、 ω -アミノカプリン酸、1,1'-アミノウンデカン酸及び1,2'-アミノドデカン酸等が挙げられる。(3)のジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等が挙げられ、又(3)のジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。これらのうち、カプロラクタム、1,2'-アミノドデカン酸及びアジピン酸-ヘキサメチレンジアミンの使用が好ましく、中でもカプロラクタムの使用がより好ましい。

【0019】B-1成分は、炭素原子数4~20のジカルボン酸成分を分子量調節剤として使用し、この存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。炭素原子数4~20のジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等の脂肪族ジカルボン酸あるいはコハク酸、シユウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、中でもテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸の使用が重合性、物性の点から好ましく、特にテレフタル酸が耐熱性の点から好ましい。

【0020】B-1成分の数平均分子量は500~5,000、好ましくは500~3,000である。数平均分子量が500未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、5,000を超えると反応性が低下し、ポリエーテルエステルアミドの製造時に多大な時間を要する。

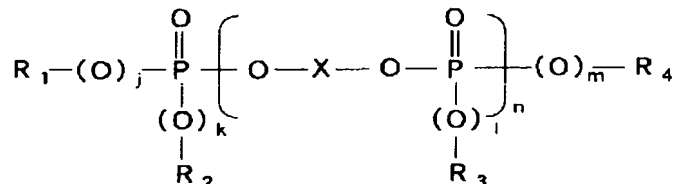
【0021】B-2成分において使用するビスフェノール類のエチレンオキシド付加物のビスフェノール類としては、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン及び2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン等が挙げられ、中でもビスフェノールAの使用が好ましい。B-2成分はこれらのビスフェノール類にエチレンオキシドを常法によって付加することにより得られる。又、エチレンオキシドと共に他のアルキレンオキシド(プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,4-ブチレンオキシド等)を併用することもできる。

【0022】上記B-2成分のポリエチレングリコール及び/又はビスフェノール類のエチレンオキシド付加物の数平均分子量は、300~4,000でありより好ましくは1,600~3,000である。B-2成分の数平

均分子量が300未満では、帯電防止効果が不十分となり、4,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を有する。かかるB-2成分において耐熱性の観点から、特に好ましくはビスフェノール類のエチレンオキンド付加物を使用しエチレンオキンド付加モル数が32~60のものである。

【0023】B-2成分は、前記B-1成分とB-2成分の合計量の20~80重量%の範囲で用いられることが好ましい。B-2成分の量が20重量%未満では、ポリエーテルエステルアミドの帯電防止性が劣り、80重量%を超えるとポリエーテルエステルアミドの耐熱性が低下するため好ましくない。またB成分は2種以上の混合物であってもよい。

【0024】本発明に用いられるポリエーテルエステル*



【0027】(但し上記式中のXは、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイドから誘導されるものが挙げられ、j、k、l、mはそれぞれ独立して0又は1であり、nは0~5の整数であり、又はn数の異なるリン酸エステルのブレンドの場合は0~5の平均値であり、R₁、R₂、R₃、及びR₄はそれぞれ独立してフェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、p-tertミルフェノールから誘導されるものである。)

【0028】更に好ましくは、上記式中のXは、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールAから誘導されるものが挙げられ、j、k、l、mはそれぞれ1であり、nは0~3の整数であり、又はn数の異なるリン酸エステルのブレンドの場合は0~3の平均値であり、R₁、R₂、R₃、及びR₄はそれぞれ独立してフェノール、クレゾール、キシレノールから誘導されるものである。

【0029】又特に好ましくは、Xはレゾルシノールから誘導されるものであり、j、k、l、mはそれぞれ1であり、nは0又は1であり、R₁、R₂、R₃、及びR₄はそれぞれ独立してフェノール又はキシレノールから誘導されるものである。

【0030】かかるリン酸エステルの中でも、モノホスフェート化合物としてはトリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステルとしてはレゾルシノールビス(ジキシ

*アミドの製造方法に関しては、アミド形成性モノマー及びジカルボン酸を反応させて、B-1成分を形成せしめ、これにB-2成分を加えて、高温、減圧下で重合反応を行う方法等で本発明のB成分を製造できるが、重合方法は特に限定されない。かかるB成分のポリエーテルエステルアミドの相対粘度は1.1~4.0(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)であり、好ましくは1.3~3.0である。相対粘度が1.1未満では耐熱性に劣り、4.0を超えると成形性が低下する。

10 【0025】本発明でC成分として使用するリン酸エステルとしては下記式で表わされる1種又は2種以上のリン酸エステルである。

【0026】

【化1】

レニルホスフェート)が難燃性良好であり、かつ成形時の金型汚染等が少ない等の理由により特に好ましく使用できる。

【0031】本発明においてD成分として使用する無機充填剤としては、平均粒径が0.5~10μmのタルク、マイカ、ガラスフレーク、及び平均直径が0.5~10μmであるワラストナイトから選択される1種以上が挙げられる。ここにいう平均粒径又は平均直径とは、タルク、マイカ及びガラスフレークにおいてはレーザー回折法により測定されるものであり、またワラストナイトにおいては、ワラストナイトを走査型電子顕微鏡で1,000倍の写真を撮影し、写真中無差別に抽出した100個の繊維径の平均により算出されるものである。より好ましくはかかる平均粒径又は平均直径が1~7μmである。かかる平均粒径又は平均直径が0.5μmより小さい場合には、補強効果が不十分となり剛性、耐熱性において好ましくなく、10μmより大きい場合には好ましい外観が得られない。

40 【0032】本発明のD成分である特定粒径のタルクとしては、より好ましくは色相等の点で不純物であるFe₂O₃の含有量が3重量%以下のものが挙げられ、またかかるタルクの製法に関しては特に制限はなく、軸流型ミル法、アニュラー型ミル法、ロールミル法、ボールミル法、ジェットミル法、及び容器回転式圧縮剪断型ミル法等を利用することができる。更にかかるタルクは、その取り扱い性等の点で凝集状態であるものが好ましく、かかる製法としては脱気圧縮による方法、バインダー樹脂を使用し圧縮する方法等があり、特に脱気圧縮による方法が簡便かつ不要のバインダー樹脂成分を本発明の組成

物中に混入させない点で好ましい。

【0033】本発明のD成分である特定粒径のマイカとしては、白雲母、金雲母、黒雲母、人造雲母等、いずれのマイカも使用できるが金雲母、黒雲母は白雲母に比べて柔軟であるため剛性確保の面から白雲母の使用が特に好ましい。またかかるマイカの製造に際しての粉碎法としては、乾式粉碎法及び湿式粉碎法が挙げられるが、より薄い粉碎が可能であり、剛性を確保しやすい湿式粉碎法のものがより好ましい。更にかかるマイカはその取り扱いの点から凝集状態であるものが好ましく、かかる製法としては脱気圧縮による方法、バインダー樹脂を使用し圧縮する方法のいずれれもが使用できる。

【0034】本発明のD成分である特定粒径のガラスフレークとしては、Eガラス、Cガラス等いずれのガラス種のものも使用でき、又その製造方法としては、一般的な熔融バリソンを破碎する方法、又はゾルーゲル法等を使用することができ、ゾルーゲル法は特に薄いガラスフレークを得るため好ましく使用できる。

【0035】本発明のD成分である特定直径のワラストナイトとしては、実質的に化学式 CaSiO_3 で表わされ、通常 SiO_2 が約50重量%、 CaO が約47重量%、その他 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等を含含有しており、ワラストナイト原石を粉碎および分級したものをいい、一般的に樹脂強化材として使用されるものである。

【0036】かかる本発明のD成分であるタルク、マイカ、ガラスフレーク、ワラストナイトは現在公知の各種シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、及びアルミニウム系カップリング剤で表面処理されているものが使用でき、かかる表面処理により芳香族ポリカーボネート樹脂の分解の抑制、樹脂と無機充填剤との密着性の向上が図れる。特にエポキシ基を含有するシラン系カップリング剤がより好ましく使用できる。尚、かかるカップリング剤は本発明の樹脂組成物を製造する際に添加する方法も十分な効果を発揮するため使用できる。

【0037】かかる本発明のD成分であるタルク、マイカ、ガラスフレーク、ワラストナイトは1種での使用はもちろん、目的に応じて2種以上を併用することも可能である。色相を特に考慮した場合にはガラスフレークの使用が好ましく、剛性等に配慮する場合には、マイカ、ワラストナイトの使用が好ましい。特にタルクを使用する場合には、色相、剛性等のバランスに優れるため特に好ましく使用されるものである。

【0038】本発明において使用するE成分であるゴム質重合体としては、ブタジエン由来の繰返し単位を含有するゴムの存在下で、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物よりなる群から選ばれた二種以上のモノマーを共重合して得られるものが挙げられる。かかるブタジエン由来の繰返し単位を含有するゴムとしては、例えばポリブタジエン、ブタジエ

ンスチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルを挙げることができる。アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル等が挙げられる。又、芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン等が挙げられる。上記弾性共重合体は塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合のいずれの重合法で製造したものであってもよく、共重合の方式は一段グラフトであっても多段グラフトであっても差し支えない。又、製造の際に副生するグラフト成分のみのコポリマーとの混合物であってもよい。かかる弾性共重合体は市販されており容易に入手することが可能である。例えば鐘淵化学工業(株)のカネエースBシリーズ、三菱レーコン(株)のメタブレンCシリーズ、呉羽化学工業(株)のEXLシリーズ、HIAシリーズ、BTAシリーズ、KCAシリーズ等が挙げられる。

【0039】本発明において使用するE成分であるゴム質重合体としては、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに一種又は二種以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト重合体も挙げられ、かかるグラフト重合体を使用する場合には、より良好な難燃特性、耐衝撃性が得られ、好ましく使用できるものである。かかる本発明において使用される複合ゴム系グラフト共重合体を得るには、まず3員環以上の各種の環状オルガノシロキサン、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等と、架橋剤及び/又はグラフト交叉剤を用いて乳化重合によりポリオルガノシロキサンゴムのラテックスを調整し、次にアルキル(メタ)アクリレート単量体、架橋剤及びグラフト交叉剤とをポリオルガノシロキサンゴムのラテックスに含浸させてから重合することによって得られる。ここで用いられるアルキル(メタ)アクリレート単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート及びヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられるが、特にn-ブチルアクリレートを用いることが好ましい。

【0040】かかる複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレ

ート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル等が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上組み合わせで用いられる。かかる複合ゴム系グラフト共重合体の中でも、特に好ましいものとしては、三菱レーヨン（株）よりメタブレンS-2001あるいはRK-200という商品名で市販されているものが挙げられる。

【0041】本発明においては、難燃性能を更に向上させるために、F成分としてフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンを添加する。かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンはASTM規格においてタイプ3に分類されているものである。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン*

$$(1) \text{式} \quad 50 \leq a \leq 80$$

$$(2) \text{式} \quad 4.5 \leq b \leq 15$$

$$(3) \text{式} \quad 3 \leq c \leq 12$$

$$(4) \text{式} \quad 1 \leq d \leq 25$$

$$(5) \text{式} \quad 0.5 \leq e \leq 8$$

$$(6) \text{式} \quad 0.05 \leq f \leq 1.5$$

$$(7) \text{式} \quad : c^2 - 26c + 8(14 + b - d) \leq 0$$

$$(8) \text{式} \quad : b \geq (3/37)a$$

【0043】A成分の配合割合が50重量%未満では難燃性、耐熱性が十分でなくなり、80重量%を超える場合には帯電防止性、及び難燃性の良好なものが得られなくなる。B成分の配合割合が4.5重量%未満の場合には帯電防止性が十分でなく、15重量%を超える場合には難燃性に悪影響を及ぼす。C成分の配合割合が3重量%未満の場合には十分な難燃性が得られず、12重量%を超える場合には耐熱性が十分でなくなる。D成分の配合割合が1重量%未満の場合には十分な難燃性が得られず、25重量%を超える場合には外観が悪化し、また難燃性及び耐熱性の良好なものが得られなくなる。E成分の配合割合が0.5重量%未満の場合には十分な耐衝撃性が得られず、8重量%を超える場合には難燃性に悪影響を及ぼす。F成分の配合割合が0.05重量%未満の場合には十分な難燃性が得られず、1.5重量%を超える場合には外観が悪化する。(7)式を満足しない場合には難燃性においてUL規格94V試験のV-0を達成することができず、(8)式を満足しない場合には十分な帯電防止性を達成することができない。

【0044】すなわち、上記の式を満足する場合に、十分な持続性帯電防止機能を有するとともに、UL-94規格においてV-0を達成する組成物が得られ、更には耐熱性、耐衝撃性及び外観にも優れ、本発明の目的を十分に達成する組成物となる。

【0045】本発明の樹脂組成物は、上記A成分～F成分を必須成分とするものであるが、更に必要に応じ、各種添加剤、他の合成樹脂等を、本発明の目的を阻害しない範囲ですなわちA成分～F成分の合計100重量部に

*は、UL規格の垂直燃焼テストにおいて試験片の燃焼時に熔融滴下防止性能を有しているため、持続性帯電防止性能を低下させることなく更に一層の高い難燃効果を与えるものである。かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、例えば三井・デュポンフロロケミカル（株）より、テフロン6Jとして、あるいはダイキン工業（株）よりポリフロンとして市販されており容易に入手可能である。

【0042】本発明におけるA成分～F成分の配合割合は、A成分～F成分からなる樹脂組成物100重量%中、各成分の割合をA成分：a重量%、B成分：b重量%、C成分：c重量%、D成分：d重量%、E成分：e重量%、F成分：f重量%とした時、かかるa～fが下記(1)～(8)式を満足するものである。

対して5重量部以下を目安に配合することができる。各種添加剤としては、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。前記合成樹脂としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタクリレート等を挙げることができる。

【0046】本発明の樹脂組成物は、前記各成分及び必要に応じて用いられる各種添加成分をタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。そして、混練に際しての加熱温度は、通常240℃～300℃の範囲で選ばれる。かくして得られた樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、中空成形、カレンダー成形、ブロー成形、真空成形等を適用して、帯電防止性、難燃性等の必要な電子電気・OA部品等の幅広い用途に使用可能である。

【0047】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて説明する。なお、評価は下記の方法により行った。又、表中でwt%とあるは重量%を示す。

【0048】(1) 剛性：ASTM D790に従って、曲げ弾性率を測定した。

(2) 耐衝撃性：ASTM D256に従って、1/8"厚みにおけるアイゾットノッチ付き耐衝撃値を測定した。

(3) 耐熱性：ASTM D648に従って、18.6

kgf/cm²荷重にて荷重たわみ温度を測定した。

(4) 燃焼性: UL規格94Vに従い燃焼試験を実施した。V-0を合格とする。

(5) 表面固有抵抗: JIS K6911に従い、射出成形して得られた平板(100×100×2mm)を20℃、65%RHの恒温室に96時間放置後、超絶縁抵抗計((株)東亜電波製、SM-10E)で測定した。更に測定後、水で十分洗浄してから表面の水分を取り除いた後、23℃、65%RHの恒温室に24時間放置して再度測定した。表面固有抵抗値は小さいほど帯電防止性に優れる。1×10¹⁴Ω以下の値を合格とする。

(6) 外観: 90mm×50mm×2mmの寸法に成形した角板の表面外観を目視による判定を行った。表面外観の良好なものを○、それ以外を・とした。○の例としては、フローマークが目立つ(×-1で表記)、パール調が強い(×-2で表記)、表面が荒れている(×-3で表記)等がある。

【0049】〔実施例1~10、比較例1~11〕表1~3に記載の各成分を表記載の量、V型ブレンダーで混合した後、二軸押出機[(株)神戸製鋼所製KTX30]に供給し、温度260℃で混練押出し、ペレット化した。更に得られたペレットを120℃で5時間乾燥した後、射出成形機[ファナック(株)製T-150D]でシリンダー温度260℃、金型温度60℃で試験片を作成し、評価した結果を表1及び表2に示した。なお、表1~3に記載の各成分を示す記号は下記のとおりである。

【0050】(A成分)

1) 粘度平均分子量25,000のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂[パンライトL-1250; 帝人化成(株)製](以下A1と表記する。)

2) 粘度平均分子量19,500のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂[パンライトL-1225L; 帝人化成(株)製](以下A2と表記する。)

(B成分)

1) テレフタル酸の存在下にε-カプロラクタムを開環重合して得られた両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(数平均分子量約1,000)とビスフェノールAエチレンオキシド付加物(数平均分子量約2,000)から誘導された相対粘度が1.7(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)であるポリエーテルエステルアミド(ポリアミド部分: ポリエーテルエステル部分=約50:50)[ペレスタット6321; 三洋化成

* (株)製](以下B1と表記する。)

2) アンピンの存在下に12-アミノドデカン酸を重合して得られた両末端にカルボキシル基を有するポリアミド(数平均分子量約1,300)とポリエチレングリコール(数平均分子量約1,000)から誘導された相対粘度が2.1(0.5重量%m-クレゾール溶液、25℃)であるポリエーテルエステルアミド(ポリアミド部分: ポリエーテルエステル部分=約50:50)[ペバックスMX-1074; アトケム社製](以下B2と表記する。)

3) アジピン酸の存在下にヘキサメチレンジアミンを重合して得られた両末端にカルボキシル基を有するポリアミドとポリエチレングリコールから誘導されたポリエーテルエステルアミド[ペバックス4011; 東レ(株)製](以下B3と表記する。)

(C成分)

1) トリフェニルホスフェート[S-4; 大八化学(株)製](以下C1と表記する。)

2) レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)[PX-200; 大八化学(株)製](以下C2と表記する。)

(D成分)

1) レーザー回折法により測定された平均粒径が5μmのタルク[HST-0.8; 林化成(株)製](以下D1と表記する。)

2) 走査型電子顕微鏡で測定された繊維径が4μmのワラストナイト[サイカテックNN-4; 巴工業(株)製](以下D2と表記する。)

(D成分以外の無機充填剤) 繊維径13μmのガラス繊維[ECS03T-511; P; 日本電気硝子(株)製](以下D3と表記する。)

(E成分)

ポリオルガノシロキサン成分及びポリアルキルメタクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴム[メタブレンS-2001; 三菱レイヨン(株)製](以下E1と表記する。)

MBS樹脂[呉羽化学工業(株)製パラロイドEXL-2602](以下E2と表記する。)

(F成分)

ポリテトラフルオロエチレン[FA-500; ダイキン工業(株)製](以下F1と表記する。)

【0051】

【表1】

項目	【単位】	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	比較例2	比較例3
組成	A1 [wt%]	69.7	69.7	55.7	74.7	73.2	78.2	65.7
	B1 [wt%]	7		5		7	7	12.5
	B2 [wt%]		7		5			
	C1 [wt%]	8	8	10	4.5	4.5	4.5	5
	D1 [wt%]	10	10	22	10	10	5	12.5
	E1 [wt%]	5	5	7	5	5	5	4
	F1 [wt%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	樹脂量合計 [wt%]	100	100	100	100	100	100	100
特性値	(7)式条件 (注1)	○	○	○	○	○	×	×
	(8)式条件 (注2)	○	○	○	×	○	○	○
	曲げ弾性率 [kgf/cm ²]	28000	28000	41000	30000	28000	24000	26000
	1/8"耐衝撃値 [kgf・cm/cm]	58	53	20	53	60	66	63
	荷重たわみ温度 [°C]	95	92	86	108	109	109	104
	耐燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
	表面抵抗値 (水洗前) [$\times 10^{11}\Omega$]	3	3	6	30	4	6	0.01
	表面抵抗値 (水洗後) [$\times 10^{11}\Omega$]	3	3	6	30	4	6	0.01
値	外観	○	○	○	○	○	○	○

注1: (7)式の条件を満足する場合は○、満足しない場合は×とする。

注2: (8)式の条件を満足する場合は○、満足しない場合は×とする。

【0052】

【表2】

項目	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	実施例5
組成	A1 [wt%]	76.7	77.7	68.2	76.7	74.7	70
	A2 [wt%]						73.2
	B1 [wt%]		7	19		7	7
	B3 [wt%]				10		
	C1 [wt%]	8		7.5	13	8	4.5
	D1 [wt%]	10	10			10	10
	E1 [wt%]	5	5	5		5	5
	F1 [wt%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	樹脂量合計 [wt%]	100	100	100	100	100	100
特性値	(7)式条件 (注1)	○	×	×	×	○	○
	(8)式条件 (注2)	×	○	○	○	○	○
	曲げ弾性率 [kgf/cm ²]	34000	26000	22000	21000	30000	28000
	1/8"耐衝撃値 [kgf・cm/cm]	50	68	70	13	8	58
	荷重たわみ温度 [°C]	100	129	87	72	95	95
	耐燃性	V-1	not-V	not-V	V-2	V-0	V-2
	表面抵抗値 (水洗前) [$\times 10^{11}\Omega$]	4000	6	0.0001	0.4	4	3
	表面抵抗値 (水洗後) [$\times 10^{11}\Omega$]	4000	6	0.0001	0.4	4	3
値	外観	○	×	×	×	○	○

注1: (7)式の条件を満足する場合は○、満足しない場合は×とする。

注2: (8)式の条件を満足する場合は○、満足しない場合は×とする。

【0053】

【表3】

項目	実施例6	実施例7	比較例10	実施例8	実施例9	比較例11	実施例10
組成							
A1 [wt%]	69.7	69.7	69.7	69.7	63.7	54.7	63.7
B1 [wt%]	7	7	7	7	13	7	7
C1 [wt%]		8	8	8	8	13	4
C2 [wt%]	8						
D1 [wt%]	10			10	10	20	20
D2 [wt%]		10					
D3 [wt%]			10				
E1 [wt%]	5	5	5		5	5	5
E2 [wt%]				5			
F1 [wt%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
樹脂量合計 [wt%]	100	100	100	100	100	100	100
(7)式条件 (注1)	○	○	○	○	○	○	○
(8)式条件 (注2)	○	○	○	○	○	○	○
特性値							
曲げ弾性率 [kgf/cm ²]	28000	30000	32000	28000	25000	40000	38000
1/8耐衝撃値 [kgf・cm/cm]	56	60	28	35	60	15	20
荷重たわみ温度 [°C]	101	95	95	95	91	74	110
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
表面抵抗値 (水洗前) [×10 ¹⁰ Ω]	3	4	4	3	0.006	0.5	2
表面抵抗値 (水洗後) [×10 ¹⁰ Ω]	3	4	4	3	0.006	0.5	2
外観	○	○	×-3	○	○	○	○

注1: (7)式の条件を満足する場合は○、満足しない場合は×とする。

注2: (8)式の条件を満足する場合は○、満足しない場合は×とする。

【0054】かかる表より実施例3と比較例1を比較すると、同一割合のB成分を含む場合でも(8)式を満足しない場合には、表面抵抗値が十分でないことがわかる。尚B1成分とB2成分に帯電防止性能に差のないことは実施例1、2の比較よりわかる。一方比較例1と実施例4とは同等の荷重たわみ温度であるが帯電防止性能に大きな差があることがわかる。同様に実施例4と比較例2との比較より同一割合のC成分を含む場合であっても(7)式を満足しない場合には難燃性においてV-0を達成できないことがわかる。また各成分が欠落している場合、すなわち比較例4のようにB成分が欠落している場合には帯電防止性が発揮されず、比較例6、7のようにD成分がない場合には難燃性が不十分となるだけでなく外観も改良されない。特に比較例7のようにC成分のリン酸エステルのみを増やしても目標とするV-0を達成できておらず、また外観及び耐熱性も大幅に劣って*

*いる。すなわちリン酸エステルのみでは帯電防止性を維持しつつ、外観良好で耐熱性も良好なV-0組成物を得ることが困難であることがわかる。また比較例8に見られるようにE成分がない場合には耐衝撃性が十分でなく、F成分がない場合には、(7)式を満足していてもV-0を達成することができない。更に比較例9のようにD成分に代わりガラス繊維を使用した場合には外観が不十分となることがわかる。

【0055】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、良好な持続性帯電防止性を有し、かつハロゲン系難燃剤を含むことなく良好な難燃性を有し、更に耐熱性、耐衝撃性及び外観にも優れ、帯電防止性、難燃性を必要とするOA機器、家電製品等に有用であり、また将来的なリサイクル性について問題の少ない製品を提供することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 77:12

21:00

27:18)

(C 0 8 L 69/00

77:12

51:04

27:18)